

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年3月25日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/024626 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 33/06, B22F 1/00, 9/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011150

(22) 国際出願日: 2003年9月1日 (01.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-265478 2002年9月11日 (11.09.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒105-8407 東京都港区虎ノ門二丁目10番  
1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小田 国博  
(ODA, Kunihiro) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株式会社日鉱マテリア  
ルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP). 鈴木 了 (SUZUKI, Ryo)  
[JP/JP]; 〒319-1535 茨城県北茨城市華川町白場  
187番地4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場  
内 Ibaraki (JP).(74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI, Isamu); 〒105-0002 東京都  
港区愛宕一丁目2番2号 虎ノ門9森ビル3階 小越  
国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: IRON SILICIDE POWDER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 珪化鉄粉末及びその製造方法

(57) Abstract: An iron silicide powder, characterized in that it has a content of oxygen, which is a gas component defined in the present specification, of 1500 ppm or less; and a method for producing the iron silicide powder, which comprises reducing an iron oxide with hydrogen to prepare a iron powder, heating the iron powder and an Si powder in a non-oxidizing atmosphere, to prepare a synthetic powder comprising FeSi as a primary component, mixing the synthetic powder again with an Si powder and heating the mixture in a non-oxidizing atmosphere, to prepare an iron silicide powder comprising FeSi<sub>2</sub> as a primary component. The iron silicide powder has a reduced content of oxygen and is easy to pulverize, and thus is reduced in the contamination of impurities associated with unsatisfactory pulverization, and further exhibits an increased specific surface area, which leads to the formation of a sintered compact having an enhanced density.(57) 要約: ガス成分である酸素が1500ppm以下であることを特徴とする珪化鉄粉末及び酸化鉄を水素で還元して鉄粉末を作製し、この鉄粉末とSi粉末を非酸化性雰囲気中で加熱して主にFeSiからなる合成粉末を作製し、さらに再度Si粉末を添加混合し非酸化性雰囲気中で加熱して主にFeSi<sub>2</sub>からなる珪化鉄粉末を製造する方法。珪化鉄粉末に含まれるガス成分である酸素が少なく粉砕が容易であり、したがって粉砕が不良である場合に伴う不純物の混入が少なく、また珪化鉄粉末の比表面積が大きく、焼結する際に密度を上げることが可能である珪化鉄粉末を得ることを課題とする。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/024626 A1

## 明 細 書

## 5 珪化鉄粉末及びその製造方法

## 技術分野

この発明は、珪化鉄粉末及び珪化鉄粉末の製造方法に関し、特に遷移型半導体特性を有し光通信用素子や太陽電池用材料として使用する $\beta\text{FeSi}_2$ 薄膜の形成  
10 に使用するためのスパッタリングターゲットの製造に好適な珪化鉄粉末及びその製造方法に関する。

## 背景技術

従来、LSI用半導体材料としては、シリコンが最もポピュラーな材料である  
15 が、光通信用（LE/L ED）としてはインジウム・燐、ガリウム・砒素等の化合物半導体が使用されている。

しかし、インジウムは資源寿命が極めて少なく、20年程度が採掘可能年数と云われており、また砒素は周知のように毒性の強い元素である。このようなことから、現在広範囲に使用されている光通信用半導体材料は、使用上に大きな問題  
20 があると云わざるを得ない。

特に、製品寿命の短い携帯電話に使用されているガリウム・砒素の半導体素子は、強い毒性を持つ砒素があるために、これらの廃棄処理が大きな問題となっている。

このような状況において、 $\beta\text{FeSi}_2$ が遷移型半導体特性を有することが分か  
25 り、好ましい光通信用素子や太陽電池用材料であるとの指摘がなされている。この $\beta\text{FeSi}_2$ の大きな利点は、いずれも地球上で極めて豊富な材料であること、また毒性等の心配が全くないことである。このようなことから、これらの材料は地球環境にやさしい材料と言われている所以である。

しかし、この $\beta\text{FeSi}_2$ は問題がないわけではなく、現在のところインジウム・燐、ガリウム・砒素等の化合物半導体に匹敵するような高品質な材料に作製  
30 するための技術が確立されていないことである。

現在、 $\text{FeSi}_2$  薄膜を形成する技術としては、 $\text{Fe}$  ターゲットをスパッタリングして  $\text{Si}$  基板の上に  $\text{Fe}$  膜を形成し、その後成膜した  $\text{Si}$  基板を加熱すること  
5 によって基板材料である  $\text{Si}$  と  $\text{Fe}$  膜との間でシリサイド化反応を起こさせ、 $\beta\text{FeSi}_2$  を形成する技術が提案されている。

しかし、この方法では成膜時及びアニール時に基板を長時間、高温に加熱する必要があるため、デバイス設計に制限があり、またシリサイド化反応が基板からの  $\text{Si}$  の拡散によるため、厚い  $\beta\text{FeSi}_2$  膜を形成することが困難であるとい  
10 う問題がある。

この方法に類似する方法として、基板を  $\text{Fe}$  と  $\text{Si}$  が反応する温度、すなわち  $470^\circ\text{C}$  に維持しながら、 $\text{Si}$  基板の上に  $\text{Fe}$  を堆積していく方法も提案されているが、同様の問題がある。

また他の方法として、 $\text{Fe}$  ターゲットと  $\text{Si}$  ターゲットを別々にスパッタリングする手法、すなわちコスパッタ法により  $\text{Fe}$  層と  $\text{Si}$  層を幾層か積層させて、  
15 これを加熱することによりシリサイド化反応を起こさせて  $\beta\text{FeSi}_2$  膜を形成することも提案されている。

しかし、この方法ではスパッタ工程が複雑になり、また膜の厚さ方向の均一性をコントロールするのが難しいという問題がある。

20 上記の方法は、いずれも  $\text{Si}$  基板の上に  $\text{Fe}$  を成膜した後にアニールすることを前提としているが、長時間の高温で加熱するこれらの方法においては、膜状に形成されていたものが、アニールの進行とともに  $\beta\text{FeSi}_2$  が島状に凝集するという問題も指摘されている。

さらに、上記の方法では、 $\text{Fe}$  ターゲットは強磁性体であるので、マグネトロ  
25 ンスパッタが困難で、大きな基板に均一な膜を形成することは困難である。したがって、その後のシリサイド化によって組成のバラツキの少ない、均一な  $\beta\text{FeSi}_2$  膜を得ることはできなかった。

また、FeとSiのブロックを所定の面積比で配置したターゲット（モザイクターゲット）の提案もなされたが、FeとSiのスパッタのされ方（スパッタレート）が大きく異なるため、所定の膜組成を大きな基板に成膜することは困難であり、さらにFeとSiの接合界面でのアーキングやパーティクル発生が避けられなかった。

従来、 $\text{FeSi}_2$ を用いる技術としては、 $\text{FeSi}$ 粒子の核粒子に所定の重量比のSi粒子を被覆させてカプセル粒子を形成し、このカプセル粒子の粉末集合体を通電焼結して、 $\text{FeSi}_2$ の金属間化合物を生成させる熱電材料の製造方法に関する技術が開示されている（例えば、特開平5-283751号公報参照）。

また、Fe粉末とSi粉末を含む原料粉末を粉碎混合する工程と、粉碎混合された粉末を成型する工程と、成形された材料を焼結する工程よりなる $\beta\text{FeSi}_2$ の製造方法が開示されている（例えば、特開平6-81076号公報参照）。

また、フェロシリコンと鉄粉末を混合し、ついで焼結温度 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ の不活性雰囲気で加圧焼結する鉄シリサイド熱電材料の製造方法が開示されている（例えば、特開平7-162041号公報参照）。

また、不活性ガスでジェットミル粉碎して得た微粉碎粉に所定量の遷移金属粉末を混合することにより、残留酸素量が少なく平均粒径数 $\mu\text{m}$ 以下の微粉末が容易に得られ、さらに、スプレードライヤー装置によりスプレー造粒した後、プレス、焼結することにより $\text{FeSi}_2$ 系熱電変換素子用原料粉末の製造方法が開示されている（例えば、特開平10-12933号公報参照）。

さらにまた、粒径がナノメートルオーダーの金属シリサイド半導体粒子である $\beta$ -鉄シリサイド半導体素子が、多結晶シリコン中に粒子状に分散した金属シリサイド発光材料が開示されている（例えば、特開2000-160157号公報参照）。

## 発明の開示

本発明は、上記の問題を解決するために、珪化鉄粉末に含まれるガス成分である酸素が少なく粉砕が容易であり、したがって粉砕が不良である場合に伴う不純物の混入が少なく、また珪化鉄粉末の比表面積が大きく、焼結する際に密度を上げることが可能であり、さらにも焼結によって得られたターゲットによるスパッタ成膜時における $\beta\text{FeSi}_2$ の厚膜化が可能であり、またスパッタリング時のパーティクルの発生が少なく、ユニフォーミティと膜組成が均一であり、スパッタ特性が良好であるターゲットを安定して製造できる珪化鉄粉末及びその方法を得ることを課題とする。

本発明は、

1. ガス成分である酸素が1500ppm以下であることを特徴とする珪化鉄粉末
  - 15 2. ガス成分である酸素が1000ppm以下であることを特徴とする珪化鉄粉末
  3. 比表面積が $0.15\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする上記1又は2記載の珪化鉄粉末
  4. 比表面積が $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする上記1又は2記載の珪化鉄粉末
  - 20 5. 粉末の結晶構造が実質的に $\alpha$ 相であるか又は主要相が $\alpha$ 相であることを特徴とする上記1～4のそれぞれに記載の珪化鉄粉末
  6. ガス成分を除く不純物が500ppm以下であることを特徴とする上記1～5のそれぞれに記載の珪化鉄粉末
  - 25 7. ガス成分を除く不純物が50ppm以下であることを特徴とする上記1～5のそれぞれに記載の珪化鉄粉末
  8. ガス成分を除く不純物が10ppm以下であることを特徴とする上記1～5のそれぞれに記載の珪化鉄粉末
- を提供する。

また、本発明は、

9. 酸化鉄を水素で還元して鉄粉末を作製し、この鉄粉末とSi粉末を非酸化性  
5 雰囲気中で加熱して主にFeSiからなる合成粉末を作製し、さらに再度Si粉  
末を添加混合し非酸化性雰囲気で加熱加熱することを特徴とする珪化鉄粉末の製  
造方法。

10. 酸化鉄を水素で還元して鉄粉末を作製し、この鉄粉末とSi粉末を非酸化  
性雰囲気中で加熱して主にFeSiからなる合成粉末を作製し、さらに再度Si  
10 粉末を添加混合し非酸化性雰囲気で加熱加熱することを特徴とする上記1～9の  
それぞれに記載の珪化鉄粉末の製造方法。

11. 酸化鉄を水素還元する際に、600°C以下の水素気流中で還元して比表  
面積0.2m<sup>2</sup>/g以上の鉄粉末を作製することを特徴とする上記9又は10記載  
の珪化鉄粉末の製造方法

15 12. 酸化鉄を水素還元する際に、500°C以下の水素気流中で還元して比表  
面積0.2m<sup>2</sup>/g以上の鉄粉末を作製することを特徴とする上記9又は10記載  
の珪化鉄粉末の製造方法  
を提供する。

## 20 発明の実施の形態

本発明の珪化鉄粉末は、特に言及しない限りFeSi<sub>2</sub>の分子式で表示するが、  
これはFeS<sub>x</sub> (x: 1.5～2.5) の範囲を含む。

また、本明細書において使用する珪化鉄粉末は、珪化鉄及び珪化鉄を主成分と  
し少量の他の添加元素を含む粉末を意味し、本発明はこれらを全て包含する。

25 本発明の珪化鉄粉末は、ガス成分である酸素が1500ppm以下、好ましく  
は1000ppm以下である。これによって、珪化鉄スパッタリングターゲット  
中に含まれる酸素量をより低減できる効果を有する。

ターゲット中のガス成分である酸素を低減させることによって、スパッタリングの際の、パーティクルの発生を抑制し、ユニフォームティと膜組成が均一な成膜が可能となる。ガス成分を除く不純物は500ppm以下、好ましくは50ppm以下、さらには10ppm以下とし、純度の高い珪化鉄粉末を得ることができ、上記と同様の効果を得ることができる。なお、ガス成分とは、定量分析を行なう際に、ガス状態になって検出される元素を意味する。

また、珪化鉄粉末の比表面積を $0.15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とする。これによって、焼結によって製造する珪化鉄ターゲットの相対密度を90%以上、さらには95%以上とすることが可能である。

以上の珪化鉄粉末を使用することによって、ターゲット組織の平均結晶粒径を $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下に、又は $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下に、さらには $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが可能となる。このように結晶粒径の小さい珪化鉄ターゲットは、アーキングやパーティクルの発生を抑制し、安定した特性を持つ $\beta\text{FeSi}_2$ 薄膜を製造することができる。

本発明は、さらに粉末の結晶構造が実質的に $\beta$ 相であるか又は主要相が $\beta$ 相である珪化鉄粉末であることを特徴とする。このような組成の珪化鉄粉末を用いて焼結体ターゲットを製造すると、珪化鉄ターゲット組織も同様に実質的に $\beta$ 相であるか又は主要相が $\beta$ 相を持つターゲットを得ることができる。

このような珪化鉄ターゲットの場合、すなわち $\beta$ 相（半導体相）への相変態が抑制され $\beta$ 相が残存する場合には、ターゲットに安定したバイアス電圧を印加できるので、プラズマ密度が上げ易く、スパッタガス圧を低く抑えることができるので、ガス損傷の少ない良好な膜を得ることができるという優れた効果が得られる。

本発明の珪化鉄粉末の製造に際しては、一般に製造されている純度3N（ガス成分除き99.9%）レベルの鉄を、例えば湿式精製プロセス（例えばイオン交換膜、溶媒抽出、有機金属錯体分解、電解精製などの組合せ）で不純物を除去し、5N（ガス成分を除く）レベルに精製した原料を使用することができる。

その具体例を示すと、例えば純度 3 N（ガス成分除く）レベルの鉄を塩酸で溶解してイオン交換膜・溶離法で精製し、この高純度鉄塩溶液を乾固・酸化焙焼  
5 （酸素気流中で加熱することが望ましい）して、酸化鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）とする。これによって、4～5 N（ガス成分を除く）レベルの高純度酸化鉄を得ることができる。以上の高純度酸化鉄を得る方法については、特に制限はない。

本発明は、このような高純度酸化鉄（ガス成分を除き高純度化された）原料を使用し、この酸化鉄を水素で還元して鉄粉末を作製し、この鉄粉末と Si 粉末  
10 非酸化性雰囲気中で加熱して主に  $\text{FeSi}$  からなる合成粉末を作製し、さらに再度 Si 粉末を添加混合し非酸化性雰囲気中で加熱して主に  $\text{FeSi}_2$  からなる珪化鉄粉末を製造するものである。

酸化鉄を水素還元する際には  $600^\circ\text{C}$  以下、好ましくは  $500^\circ\text{C}$  以下の水素気流中で還元して比表面積  $0.2\text{ m}^2/\text{g}$  以上の鉄粉末を作製し、この鉄粉末を  
15 用いて珪化鉄粉末を製造することが望ましい。なお、 $400^\circ\text{C}$  以下では還元時間がかかり過ぎるので、それ以上が望ましい。

上記のように、合成を  $\text{FeSi}$  及びさらに  $\text{FeSi}_2$  へと 2 段にすることによって、発熱反応を抑えつつ高温（液相が出現しない温度）まで加熱できるので、比表面積が大きく（粉碎良好で粉碎時の不純物混入が少なくなる）、低酸素の珪  
20 化鉄粉末を容易に製造できるという著しい特徴を有する。また、これによって、焼結体ターゲットの製造も容易となる。

以上によって、 $\alpha$ （ $\alpha\text{Fe}_2\text{Si}_5$  相又は  $\alpha\text{FeSi}_2$  相とも言われる）（金属相）の残存率が高い微粉末が得られる。

このようにして得られた珪化鉄微粉末は、ホットプレス、熱間静水圧プレス又は放電プラズマ焼結法で焼結しターゲットとすることができる。焼結に際しては、特に放電プラズマ焼結法が望ましい。この放電プラズマ焼結法によれば、結晶粒  
25 成長を抑え、高密度、高強度のターゲットを焼成することができる。

また、短時間で焼結でき急速に冷えるので、 $\beta$  相（半導体相）への相変態を抑制し、 $\alpha$  相（金属相）の残存率が高いターゲットを作製することができる。ターゲットとしては、異なる相が存在するとスパッタのされ方が違うので、パーティクルの原因となり好ましくない。  
30



主に、 $\alpha$ 相（金属相）単相であると、スパッタリング時にターゲットに安定したバイアス電圧を印加できるので、プラズマ密度が上げ易く、スパッタガス圧が低く抑えられるのでガス損傷の少ない良好な膜を得ることができる。

本発明の珪化鉄微粉末を使用することによって、ガス成分を除去し、パーティクルの発生が少なく、ユニフォームティと膜組成が均一で、スパッタ特性が良好であるスパッタリングターゲットを得ることができる。

## 10 実施例及び比較例

次に、実施例について説明する。なお、本実施例は発明の一例を示すためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に含まれる他の態様及び変形を含むものである。

### （実施例1）

15 高純度透明石英の管状炉で精製した塩化鉄を焙焼し、この酸化鉄を連続して水素気流中（水素流量20リットル/min）、500°Cで約3時間水素還元して鉄粉末を作製した。

この鉄粉末の比表面積（BET法による）は0.62m<sup>2</sup>/gであった。この微粉末と純度5NのSi粉末（比表面積1.6m<sup>2</sup>/g）とをFe:Si=1:201の混合比で混合し、真空中1350°C（液相が出現する1410°C以下）で、FeSiを合成した。

次に、Fe:Si=1:2になるように、不足分のSi粉末をボールミルで混合粉碎を行った。この混合微粉碎粉末を真空中1050°Cで合成した。この合成塊の比表面積は0.6m<sup>2</sup>/gであり、ボールミルで極めて容易に粉碎することができた。ガス分析（LECO法）の結果、この珪化鉄（FeSi<sub>2</sub>）粉末の酸素量は820ppmであった。

また、XRD測定（CuK $\alpha$ 線回折ピーク）から $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>のメインピーク（ $2\theta = 29^\circ$ ）は観察されなかった。

この得られた珪化鉄粉末を、グラファイト製ダイスに充填してホットプレス法で  $1150^{\circ}\text{C}$ 、真空雰囲気、面圧  $275\text{ kgf/cm}^2$  で2時間焼結した。得られた焼結体の表面を平面研削盤で表面汚染層を除去し、 $\phi 300\text{ mm} \times 4\text{ mm}$  の珪化鉄ターゲットを作製した。得られたターゲットの相対密度は98%の高密度が得られ、また焼結体の酸素含有量は  $520\text{ ppm}$  となった。

実施例1の水素還元温度、原料鉄粉末の比表面積、合成工程（2段階）、粉碎性、得られた珪化鉄粉末の比表面積、酸素含有量、焼結体ターゲットの相対密度、  
10 焼結体の酸素含有量を、それぞれ表1に示す。

表 1

	水素還元温度	鉄の比表面積	合成工程	粉碎性	比表面積	酸素含有量	相対密度	焼結体酸素含有量
実施例 1	500°C	0.62m <sup>2</sup> /g	2 段	最良	0.60m <sup>2</sup> /g	820 p p m	98%	520 p p m
実施例 2	900°C	0.21m <sup>2</sup> /g	2 段	良好	0.15m <sup>2</sup> /g	690 p p m	94%	390 p p m
実施例 3	650°C	0.47m <sup>2</sup> /g	2 段	良好	0.51m <sup>2</sup> /g	815 p p m	99%	490 p p m
比較例 1	500°C	0.62m <sup>2</sup> /g	1 段	やや不良	0.06m <sup>2</sup> /g	2500 p p m	93%	1900 p p m
比較例 2	1000°C	0.08m <sup>2</sup> /g	2 段	不良	0.03m <sup>2</sup> /g	340 p p m	89%	370 p p m
比較例 3	-	0.12m <sup>2</sup> /g	1 段	不良	0.11m <sup>2</sup> /g	2300 p p m	93%	1200 p p m
比較例 4	-	0.55m <sup>2</sup> /g	1 段	不良	0.08m <sup>2</sup> /g	3200 p p m	91%	950 p p m
比較例 5	-	0.58m <sup>2</sup> /g	2 段	良好	0.44m <sup>2</sup> /g	4300 p p m	96%	3100 p p m

注) -: 市販鉄粉(純度 5 N)

注) 1 段 = 直接 FeSi<sub>2</sub> を合成注) 2 段 = FeSi → FeSi<sub>2</sub> を合成

## (実施例2)

高純度透明石英の管状炉で精製した塩化鉄を焙焼し、この酸化鉄を連続して水  
5 素気流中（水素流量20リットル/min）、900°Cで約3時間水素還元し  
て鉄粉末を作製した。

この鉄粉末の比表面積（BET法による）は0.21m<sup>2</sup>/gであった。この  
微粉末と純度5NのSi粉末（比表面積1.6m<sup>2</sup>/g）とをFe:Si=1:  
1の混合比で混合し、真空中1350°C（液相が出現する1410°C以下）  
10 で、FeSiを合成した。

次に、Fe:Si=1:2になるように、不足分のSi粉末をボールミルで混  
合粉碎を行った。この混合微粉碎粉末を真空中1050°Cで合成した。この合  
成塊の比表面積は0.15m<sup>2</sup>/gであり、ボールミルで容易に粉碎することが  
できた。ガス分析（LECO法）の結果、この珪化鉄（FeSi<sub>2</sub>）粉末の酸素  
15 量は690ppmであった。

また、XRD測定（CuK $\alpha$ 線回折ピーク）から $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>のメインピーク  
（2 $\theta$ =29°）は観察されなかった。

この得られた珪化鉄粉末を、グラファイト製ダイスに充填してホットプレス法  
で1150°C、真空雰囲気、面圧275kgf/cm<sup>2</sup>で2時間焼結した。得  
20 られた焼結体の表面を平面研削盤で表面汚染層を除去し、 $\phi$ 300mm×4mm  
の珪化鉄ターゲットを作製した。得られたターゲットの相対密度は94%の高密  
度が得られ、また焼結体の酸素含有量は390ppmとなった。

実施例2の水素還元温度、原料鉄粉末の比表面積、合成工程（2段階）、粉碎  
性、得られた珪化鉄粉末の比表面積、酸素含有量、焼結体ターゲットの相対密度、  
25 焼結体の酸素含有量を、それぞれ表1に示す。

## (実施例3)

高純度透明石英の管状炉で精製した塩化鉄を焙焼し、この酸化鉄を連続して水  
素気流中（水素流量20リットル/min）、650°Cで約3時間水素還元し  
て鉄粉末を作製した。

この鉄粉末の比表面積（BET法による）は $0.47\text{ m}^2/\text{g}$ であった。この微粉末と純度5NのSi粉末（比表面積 $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ ）とをFe:Si=1:1の混合比で混合し、真空中 $1350^\circ\text{C}$ （液相が出現する $1410^\circ\text{C}$ 以下）で、FeSiを合成した。

次に、Fe:Si=1:2になるように、不足分のSi粉末をボールミルで混合粉碎を行った。この混合微粉碎粉末を真空中 $1050^\circ\text{C}$ で合成した。この合成塊の比表面積は $0.51\text{ m}^2/\text{g}$ であり、ボールミルで容易に粉碎することができた。ガス分析（LECO法）の結果、この珪化鉄（FeSi<sub>2</sub>）粉末の酸素量は815 ppmであった。

また、XRD測定（CuK $\alpha$ 線回折ピーク）から $\beta\text{FeSi}_2$ のメインピーク（ $2\theta=29^\circ$ ）は観察されなかった。

この得られた珪化鉄粉末を、グラファイト製ダイスに充填してホットプレス法で $1150^\circ\text{C}$ 、真空雰囲気、面圧 $275\text{ kgf}/\text{cm}^2$ で2時間焼結した。得られた焼結体の表面を平面研削盤で表面汚染層を除去し、 $\phi 300\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ の珪化鉄ターゲットを作製した。得られたターゲットの相対密度は99%の高密度が得られ、また焼結体の酸素含有量は490 ppmとなった。

実施例3の水素還元温度、原料鉄粉末の比表面積、合成工程（2段階）、粉碎性、得られた珪化鉄粉末の比表面積、酸素含有量、焼結体ターゲットの相対密度、焼結体の酸素含有量を、それぞれ表1に示す。

（比較例1）

高純度透明石英の管状炉で精製した塩化鉄を焙焼し、この酸化鉄を連続して水素気流中（水素流量 $20\text{ リットル}/\text{min}$ ）、 $500^\circ\text{C}$ で約3時間水素還元して鉄粉末を作製した。

この鉄粉末の比表面積（BET法による）は $0.6\text{ m}^2/\text{g}$ であった。この微粉末と純度5NのSi粉末（比表面積 $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ ）とをFe:Si=1:2の混合比で混合し、真空中 $1050^\circ\text{C}$ （液相が出現する $1410^\circ\text{C}$ 以下）で、1段でFeSi<sub>2</sub>を合成した。

この合成塊の比表面積は $0.06 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、ボールミルによる粉碎は容易ではなかった。ガス分析（LECO法）の結果、この珪化鉄（ $\text{FeSi}_2$ ）粉末の酸素量は $2500 \text{ ppm}$ と多かった。

この得られた珪化鉄粉末を、グラファイト製ダイスに充填してホットプレス法で $1150^\circ \text{C}$ 、真空雰囲気、面圧 $275 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ で2時間焼結した。得られた焼結体の表面を平面研削盤で表面汚染層を除去し、 $\phi 300 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ の珪化鉄ターゲットを作製した。得られたターゲットの相対密度は $93\%$ であり、また焼結体の酸素含有量は $1900 \text{ ppm}$ と多かった。

比較例1の水素還元温度、原料鉄粉末の比表面積、合成工程（2段階）、粉碎性、得られた珪化鉄粉末の比表面積、酸素含有量、焼結体ターゲットの相対密度、焼結体の酸素含有量を、それぞれ表1に示す。

（比較例2）

高純度透明石英の管状炉で精製した塩化鉄を焙焼し、この酸化鉄を連続して水素気流中（水素流量 $20 \text{ リットル}/\text{min}$ ）、 $1000^\circ \text{C}$ で約3時間水素還元して鉄粉末を作製した。

この鉄粉末の比表面積（BET法による）は $0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この微粉末と純度 $5 \text{ N}$ の $\text{Si}$ 粉末（比表面積 $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ）とを $\text{Fe}:\text{Si}=1:1$ の混合比で混合し、真空中 $1350^\circ \text{C}$ （液相が出現する $1410^\circ \text{C}$ 以下）で、 $\text{FeSi}$ を合成した。

次に、 $\text{Fe}:\text{Si}=1:2$ になるように、不足分の $\text{Si}$ 粉末をボールミルで混合粉碎を行った。この混合微粉碎粉末を真空中 $1050^\circ \text{C}$ で合成した。この合成塊の比表面積は $0.03 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、ボールミルによる粉碎は不良であった。ガス分析（LECO法）の結果、この珪化鉄（ $\text{FeSi}_2$ ）粉末の酸素量は $340 \text{ ppm}$ と低かった。

この得られた珪化鉄粉末を、グラファイト製ダイスに充填してホットプレス法で $1150^\circ \text{C}$ 、真空雰囲気、面圧 $275 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ で2時間焼結した。得られた焼結体の表面を平面研削盤で表面汚染層を除去し、 $\phi 300 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ の珪化鉄ターゲットを作製した。得られたターゲットの相対密度は $89\%$ の低密度であり、また焼結体の酸素含有量は $370 \text{ ppm}$ と低かった。

比較例2の水素還元温度、原料鉄粉末の比表面積、合成工程（2段階）、粉碎性、得られた珪化鉄粉末の比表面積、酸素含有量、焼結体ターゲットの相対密度、  
5 焼結体の酸素含有量を、それぞれ表1に示す。

（比較例3）

市販の5Nレベルの鉄粉末を使用した。この鉄粉末の比表面積（BET法による）は $0.12\text{ m}^2/\text{g}$ であった。この微粉末と純度5NのSi粉末（比表面積 $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ ）とを $\text{Fe}:\text{Si}=1:2$ の混合比で混合し、真空中 $1350^\circ\text{C}$ （液相が出現する $1410^\circ\text{C}$ 以下）で、1段で $\text{FeSi}_2$ を合成した。  
10

この合成塊の比表面積は $0.11\text{ m}^2/\text{g}$ であり、ボールミルによる粉碎は不良であった。ガス分析（LECO法）の結果、この珪化鉄（ $\text{FeSi}_2$ ）粉末の酸素量は $2300\text{ ppm}$ と極めて多かった。

この得られた珪化鉄粉末を、グラファイト製ダイスに充填してホットプレス法  
15 で $1150^\circ\text{C}$ 、真空雰囲気、面圧 $275\text{ kgf}/\text{cm}^2$ で2時間焼結した。得られた焼結体の表面を平面研削盤で表面汚染層を除去し、 $\phi 300\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ の珪化鉄ターゲットを作製した。得られたターゲットの相対密度は93%であり、また焼結体の酸素含有量は $1200\text{ ppm}$ と多かった。

比較例3の水素還元温度、原料鉄粉末の比表面積、合成工程（2段階）、粉碎性、得られた珪化鉄粉末の比表面積、酸素含有量、焼結体ターゲットの相対密度、  
20 焼結体の酸素含有量を、それぞれ表1に示す。

（比較例4）

市販の5Nレベルの鉄粉末を使用した。この鉄粉末の比表面積（BET法による）は $0.55\text{ m}^2/\text{g}$ であった。この微粉末と純度5NのSi粉末（比表面積 $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ ）とを $\text{Fe}:\text{Si}=1:2$ の混合比で混合し、真空中 $1350^\circ\text{C}$ （液相が出現する $1410^\circ\text{C}$ 以下）で、1段で $\text{FeSi}_2$ を合成した。  
25

この合成塊の比表面積は $0.08\text{ m}^2/\text{g}$ であり、ボールミルによる粉碎は不良であった。ガス分析（LECO法）の結果、この珪化鉄（ $\text{FeSi}_2$ ）粉末の酸素量は $3200\text{ ppm}$ と極めて多かった。

この得られた珪化鉄粉末を、グラファイト製ダイスに充填してホットプレス法で $1150^{\circ}\text{C}$ 、真空雰囲気、面圧 $275\text{ kgf/cm}^2$ で2時間焼結した。得られた焼結体の表面を平面研削盤で表面汚染層を除去し、 $\phi 300\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ の珪化鉄ターゲットを作製した。得られたターゲットの相対密度は91%であり、また焼結体の酸素含有量は950 ppmと多かった。

比較例4の水素還元温度、原料鉄粉末の比表面積、合成工程（2段階）、粉碎性、得られた珪化鉄粉末の比表面積、酸素含有量、焼結体ターゲットの相対密度、焼結体の酸素含有量を、それぞれ表1に示す。

（比較例5）

市販の5Nレベルの鉄粉末を使用した。この鉄粉末の比表面積（BET法による）は $0.58\text{ m}^2/\text{g}$ であった。この微粉末と純度5NのSi粉末（比表面積 $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ ）とを $\text{Fe}:\text{Si}=1:1$ の混合比で混合し、真空中 $1350^{\circ}\text{C}$ （液相が出現する $1410^{\circ}\text{C}$ 以下）で、1段で $\text{FeSi}$ を合成した。

次に、 $\text{Fe}:\text{Si}=1:2$ になるように、不足分のSi粉末をボールミルで混合粉碎を行った。この混合微粉碎粉末を真空中 $1050^{\circ}\text{C}$ で合成した。

この合成塊の比表面積は $0.44\text{ m}^2/\text{g}$ であり、ボールミルによる粉碎は良好であった。ガス分析（LECO法）の結果、この珪化鉄（ $\text{FeSi}_2$ ）粉末の酸素量は4300 ppmと極めて多かった。

この得られた珪化鉄粉末を、グラファイト製ダイスに充填してホットプレス法で $1150^{\circ}\text{C}$ 、真空雰囲気、面圧 $275\text{ kgf/cm}^2$ で2時間焼結した。得られた焼結体の表面を平面研削盤で表面汚染層を除去し、 $\phi 300\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ の珪化鉄ターゲットを作製した。得られたターゲットの相対密度は96%であり、また焼結体の酸素含有量は3100 ppmと多かった。

比較例5の水素還元温度、原料鉄粉末の比表面積、合成工程（2段階）、粉碎性、得られた珪化鉄粉末の比表面積、酸素含有量、焼結体ターゲットの相対密度、焼結体の酸素含有量を、それぞれ表1に示す。



表1に示すように、本発明の実施例においては、珪化鉄粉末中の不純物である酸素含有量が低く、粉碎が容易であるという結果が得られた。また粉碎が容易であることから長時間の粉碎を必要とせず、ガス成分以外の不純物も少ないという優れた効果を有する。また比表面積が大きく、焼結によるターゲットの製造に際して高密度のターゲットが容易に得られるという効果を有する。この結果ターゲットの相対密度はいずれも90%以上、平均結晶粒径は $300\mu\text{m}$ 以下、 $\alpha$ の面積率は70%以上、膜の均一性（ユニフォーミティ、 $3\sigma$ ）が良好、パーティクルの発生は著しく低く、スパッタ性が良好であるという結果が得られた。

これに対して、比較例はいずれも珪化鉄粉末中の酸素含有量が高く、また $\beta\text{FeSi}_2$ の割合が高く、この珪化鉄粉末を用いて焼結したターゲットは、パーティクルの発生が顕著で、剥離し易い膜が形成された。そして、これらはスパッタ成膜の品質を低下させる原因となった。

#### 発明の効果

本発明の珪化鉄粉末は、ガス成分である酸素が少なく粉碎が容易であり、したがって粉碎が不良である場合に伴う不純物の混入が少なく、また珪化鉄粉末の比表面積が大きく、焼結の際に密度を上げることが可能であるという優れた効果が得られた。また、本発明の珪化鉄粉末を使用して得られた焼結体ターゲットを使用して得たスパッタ成膜、すなわち $\beta\text{FeSi}_2$ の厚膜化が可能であり、またスパッタリング時のパーティクルの発生が少なく、ユニフォーミティと膜組成が均一であり、スパッタ特性が良好であるという特徴を有し、このようなスパッタリングターゲットを安定して製造できる珪化鉄粉末及びその方法を得ることができるという著しい効果を有する。

## 請 求 の 範 囲

- 5 1. ガス成分である酸素が1500ppm以下であることを特徴とする珪化鉄粉末。
2. ガス成分である酸素が1000ppm以下であることを特徴とする珪化鉄粉末。
3. 比表面積が0.15m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする請求の範囲第1項
- 10 又は第2項記載の珪化鉄粉末。
4. 比表面積が0.6m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載の珪化鉄粉末。
5. 粉末の結晶構造が実質的に $\gamma$ 相であるか又は主要相が $\gamma$ 相であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のそれぞれに記載の珪化鉄粉末。
- 15 6. ガス成分を除く不純物が500ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のそれぞれに記載の珪化鉄粉末。
7. ガス成分を除く不純物が50ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のそれぞれに記載の珪化鉄粉末。
8. ガス成分を除く不純物が10ppm以下であることを特徴とする請求の範囲
- 20 第1項～第5項のそれぞれに記載の珪化鉄粉末。
9. 酸化鉄を水素で還元して鉄粉末を作製し、この鉄粉末とSi粉末を非酸化性雰囲気中で加熱して主にFeSiからなる合成粉末を作製し、さらに再度Si粉末を添加混合し非酸化性雰囲気中で加熱することを特徴とする珪化鉄粉末の製造方法。
- 25 10. 酸化鉄を水素で還元して鉄粉末を作製し、この鉄粉末とSi粉末を非酸化性雰囲気中で加熱して主にFeSiからなる合成粉末を作製し、さらに再度Si粉末を添加混合し非酸化性雰囲気中で加熱することを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のそれぞれに記載の珪化鉄粉末の製造方法。

11. 酸化鉄を水素還元する際に、 $600^{\circ}\text{C}$ 以下の水素気流中で還元して比表面積  $0.2\text{ m}^2/\text{g}$  以上の鉄粉末を作製することを特徴とする請求の範囲第9項又は第10項記載の珪化鉄粉末の製造方法。
- 5 12. 酸化鉄を水素還元する際に、 $500^{\circ}\text{C}$ 以下の水素気流中で還元して比表面積  $0.2\text{ m}^2/\text{g}$  以上の鉄粉末を作製することを特徴とする請求の範囲第9項又は第10項記載の珪化鉄粉末の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/06, B22F1/00, B22F9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/06, C23C14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JSTPlus (JOIS), CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-20512 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 January, 1997 (21.01.97), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2001-274098 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 05 October, 2001 (05.10.01), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 10-237671 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Full text (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 November, 2003 (05.11.03)

Date of mailing of the international search report  
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11150

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-317086 A (Hitachi, Ltd.), 02 December, 1998 (02.12.98), Full text (Family: none)	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B 33/06, B22F 1/00, B22F 9/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B 33/06, C23C14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS), CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-20512 A (住友化学工業株式会社) 1997. 01. 21, 全文参照 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-274098 A (住友電気工業株式会社) 2001. 10. 05, 全文参照 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 10-237671 A (住友化学工業株式会社) 1998. 09. 08, 全文参照 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 11. 03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子

4G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-317086 A (株式会社日立製作所) 1998. 12. 02 , 全文参照 (ファミリーなし)	1-12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**